This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(54) CARBONACEOUS POWDER FOR CARBON MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(11) 63-242912 (A)

 \mathbf{T}

(5)

1) .

:).

7)

3)

P

1

(43) 7.10.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-79430 (22) 30.3.1987

(71) KAWASAKI STEEL CORP (72) NORIYOSHI FUKUDA(3)

(51) Int. Cl⁴. C01B31/02

PURPOSE: To obtain a carbon material having a given constitution ratio without requiring a binder component, by subjecting aggregate coke powder having given particle diameter dispersed in tar to solvent extraction by the use a solvent having lower solubility power than that of quinoline.

CONSTITUTION: Aggregate coke is ground into ≤10µ particle diameter. A solvent having lower solubility power in tar and pitch than that of quinoline is prepared. The ground coke is uniformly dispersed into the tar and pitch and extracted with the solvent. Aggregate coke having 5~30pts.wt. quinoline soluble component based on 100pts.wt. of the coke is obtained. The quinoline soluble component contains a benzene insoluble component and a benzene soluble component and 5~50pts.wt. soluble component is contained based on 100pts.wt. insoluble component:

(54) AMORPHOUS SILICA AND PRODUCTION THEREOF

(11) 63-242913 (A)

(43) 7.10.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-76395 (22) 31.3.1987

(71) MIZUSAWA IND CHEM LTD (72) TADAHISA NAKAZAWA(4)

(51) Int. Cl⁴. C01B33/12,C08K7/20,C09C1/30//G01N30/48

PURPOSE: To obtain amorphous silica having 24-faced polyhedron shape and given particle diameter, by treating synthetic zeolite particles with an acid to remove sodium, etc., and making the particles amorphous.

CONSTITUTION: Zeolite having X-ray diffraction pattern specific to zeolite of analcime type and 24-faced polyhedron shape is synthesized by using sodium silicate, sodium aluminate, etc. The zeolite particles are treated with an acid to remove sodium and aluminum contents and made amorphous. Amorphous silica which is amorphous silica with respect to X-ray diffraction and has $0.1 \sim 50 \mu m$ primary particle diameter is obtained.

(54) PRODUCTION OF MICA HAVING LARGE ION EXCHANGE CAPACITY

(11) 63-242914 (A)

(43) 7.10.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-78362 (22) 31.3.1987

(71) TOPY IND LTD (72) SOJI MAKINO

(51) Int. Cl⁴. C01B33/20,B01J39/02

PURPOSE: To obtain mica having excellent swelling properties, organic substance replacing properties and high ion exchange capacity, by blending raw materials of Li, Na, Mg, F and Si or Ge to correspond a given chemical composition formula and melting.

CONSTITUTION: A Li source is blended with a Na source, a Mg source, a F source and a Si source or Ge source to correspond a chemical composition formula Na_xLi_{1-x}Mg₂LiSi₄O₁₀F₂ or Na_xLi_{1-x}Mg₂LiGe₄O₁₀F₂ (with the proviso that x is 0.2~0.8). Then the blend is melted.

⑲ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-242912

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)10月7日

C 01 B 31/02

101

B - 6750 - 4G

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

図発明の名称 炭素材料用炭素質粉末およびその製造方法

②特 願 昭62-79430

②出 願 昭62(1987)3月30日

⑫発 明 者 福 田 典 良 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本

部内

⑫発 明 者 長 山 勝 博 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本

部内

⑫発 明 者 高 橋 祥 介 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本

部内

⑫発 明 者 長 沢 健 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本

部内

⑪出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

砂代 理 人 弁理士 渡辺 望稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭素材料用炭素質粉末およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 骨材コークスの周囲にキノリン可溶分を 有する炭素質粉末であって、その構成比が前記 骨材コークス100重量部に対しキノリン溶成分 成分 5~30重量部で、かつキノリア溶成分 中のベンゼン可溶成分とベンゼン不溶成分の がベンゼン不溶成分100重量部に対しベンゼン ン可溶成分 5~50重量部であることを特徴と する炭素材料用炭素質粉末。

(2) 骨材コークスの周囲にキノリン可溶分を有する炭素質粉末であって、その構成比が前配骨材コークス100重量部に対しキノリン可溶成分 5~30重量部で、かつキノリン可溶成分中のベンゼン可溶成分とベンゼン不溶成分100重量部に対しベンゼ

ン可溶成分 5 ~ 5 0 重量部である炭素材料用炭素質粉末を製造するにあたり、1 0 μ以下に粉砕した前記骨材コークスをタール・ピッチ類に均一に分散した後、該タール・ピッチ類に対する溶解力がキノリンよりも低い溶剤で溶剤抽出することを特徴とする炭素材料用炭素質粉末の製造方法。

 方法。

3. 発明の詳細な説明

く産業上の利用分野>

本発明は放電加工用電極機黒鉛やメカニカルシール、軸受などの機械用カーボン、原子力カーボン等の特殊炭素材料に関し、特に高密度・高強度の炭素材料が製造可能な組成を有する炭素質粉末の組成と製造方法に関する。

るともに添加するバインダービッチの添加量 を出来るだけ減少させる混ねつ方法の改善、又 は焼成過程で生気孔を埋めるためビッチ類 で含浸処理を行った後、再度焼成を行うといった た含浸、焼成の操作を行うといった方法で 材料の高密度・高強度化をはかるといったもの である。

しかしかかる操作を行ったものでも依然として上述の多孔質性の改善には困難であり得られる炭素材料のカサ密度、曲げ強度はそれぞれせいぜい1、8.g/cm³、500~600 Kg/cm²程度のものであった。

これら慣用的な製造方法に対して、バインダーピッチ類を使用することなく炭素材料を製造する方法により、従来の炭素材料のもつ多孔性、低強度の欠点を解消しようとする研究が近年盛んに行なわれている。 例 えば 特 開 昭 4 9 - 2 3 7 9 1 号公報や特開昭 5 4 - 1 5 7 7 9 1 号公報ではピッチ類を原料とし、この4 0 0 ~ 5 0 0 ℃という高温で熱処理し、こ

く従来技術とその問題点>

また、かかる方法の重大な欠点は製造された炭素材料が骨材コークスの多孔質性に加えてバインダーピッチの存在に起因する焼成過程での揮発分による多数の気孔の生成のため高密度でかつ高強度になり難いということである。

一方でこうした多孔質性を改善する方法として種々の改善がなされてきた。 例えば原料である骨材コークスを数μm以下にまで微粉化す

段階で生成する数μ~数+μの大きさのメソファイル球体を利用する方法を提案している。

また特開昭 5 4 一 6 4 0 9 6 号公報では約600℃以下で熱処理された生コークスを摩砕あるいは微粉砕により細粒化した炭素質粉末を利用する方法が提案されている。

傾向があった。

例えばメソフェーズ小球体は本質的に結晶質の構造を有するといわれているが、その程度は石炭系のピッチコークスに比較すると、劣るものである。 又摩砕生コークスは摩砕時に酸少により生コークスが著して摩砕時間質(非晶質)化することが知られている。

く発明の目的>

本発明の目的は、従来慣用的な炭素材製造方法において、骨材コークスとして使用されてきた黒鉛化性に優れた石油系あるいは石炭系ピッ

本発明の第3の態様は、骨材コークスの周囲にキノリン可溶分を有する炭素質粉末であって、その構成比が前記骨材コークス100重量部に対しキノリン可溶成分5~30重量部で、かつキノリン可溶成分中のベンゼン可溶成分とベンゼン不溶成分の比がベンゼン不溶成分のようであり5~50

チ系コークスを使用して高密度・高強度の炭素材料を製造することが可能な炭素質粉末の組成とその製造方法を炭素材料の高密度化・高強度化の発現の要因を究明することにより具体的に提示することにある。

<発明の構成>

本発明者等は炭素材料の高密度化と高強度化の発現に関する基礎的な研究と工業的な応用に関する研究を進めた結果、下記の新規な炭素質粉末組成およびその製造方法を開発し、本発明に至った。

本発明の第1の態様は、骨材コークスの周囲にキノリン可溶分を有する炭素質粉末であって、その構成比が前記骨材コークス100重量部に対しキノリン可溶成分5~30重量部でかったといった。
100重量部に対しベンゼン可溶成分5~50重量部に対しベンゼン可溶成分5~50重量部に対しベンゼン可溶成分5~50重量部である炭素材料用炭素質粉末を提供する。

重量部である炭素材料用炭素質粉末を製造するにあたり、10μ以下に粉砕した前記骨材コークスをタール・ピッチ類に均一に分散した後、500℃以下で熱処理し、該熱処理物を前記タール・ピッチ類に対する溶解力がキノリンよりも低い溶剤で溶剤抽出する炭素材料用炭素質粉末の製造方法を提供する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明者等の研究によれば、石油系あるいは 石炭系ピッチコークスを骨材コークスとして用 いる場合に、骨材コークス間の強固な接着には基本的にバインダー成分が液相状態をへて炭素化反応が進むことが必須である。 しかもこの 過程で揮発分の発生による気孔の生成を抑制するためにはバインダー成分は極力炭化率が高い必要がある。

ここで骨材コークスとは、炭素材料用炭素質粉末の骨格を形成する炭素質をいい、本発明では石炭系とコークスで構成される。 キノリン不溶成分(以下QI成分という)および後に述べる抽出操作の前にというで熱処理する際に生成するタールビッチ類中からのQI成分も含む。

一方で炭化率が高いバインダー成分は通常固相反応をへることが多い。 特開的 5 4 一 1 5 7 7 9 1 号公報にも論じられているように、骨材コークスの周囲のキノリン可溶でベンマスでは通常という)は通常炭化率が高く焼成過程での揮発分発生が少い。 したされて骨材コークス間に強い接着を発現するとされて

重量部以上(好ましくは10重量部以上)50 重量部以下(好ましくは30重量部以下)であることが必要である。

即ち5重量部(好ましくは10重量部)以上のBS成分が存在すればQS成分(B成分とBS成分の系は軟化溶融し強固な接着が発現するが、50重量部(好ましくは30重量部)を超える場合にはQS成分の系の流動度が増加し、焼成体が膨潤する傾向が大きくなる。 更に焼成体が無事得られたにしてもBS成分からの揮発成分が多く気孔が多量に発生して高密度・高強度になり難い。

加えて炭素材料が高密度・高強度になるためには骨材コークス粒子とQS成分が充分を し骨材コークス粒子の表面にQS成分が充分を われていることが重要である。こうした条件 下はQS成分の必要量は骨材コークス100 重量部に対して5重量部(好ましくは10重量部に対して5重量部(好まして30重量が 骨材コークス100重量部に対して30重量部 ている。

しかし本発明者等の研究によればこのの おが分(以下 B S 成分がが をく存在しないではは、 をの焼成はことが教化することが をを発現する系に、 を対しなが進行するに、 を対しなが進行する。 のははが発現しない。 のはは分が を対しなが、 のははかがない。 のははない。 のははない。 のははない。 のははない。 のははない。 のははない。 のはながない。 のはない。 のはながない。 のはながながない。 のはながない。 のはながない。 のはながながない。 のはながながない。 のはながながない。 のはながながない。 のはながない。 のはながながない。 のはながない。 のはながながない。 のはながながない。 のはながながない。 のはながない。 のはない。 のは、 のはない。 のはない。

その結果β成分とBS成分の系が炭素材料の高密度・高強度化には重要となるが一方でBS成分の量がβ成分の量に対して相対的に増加しするとキノリン可溶成分(以下QS成分という、QS=β+BS)流動度が増加し焼成体に膨潤現象が生じる。

本発明者等の研究によれば骨材コークス粒子間に強固な接着を発現し、かつ工業的に安定して高密度・高強度の炭素材を得るためには、BS成分の量はB成分100重量部に対して5

(好ましくは25重量部)を超えると焼成体に 気孔が多数生じ高密度・高強度となり難い。

骨材コークスに対する Q S 成分の最適量は骨材コークスの粒度により若干変動するが又一方で骨材コークスの粒度は小さい程高密度・高強度化には有利であり、本発明においては骨材コークスの粒度は 1 0 μ以下が好ましい。

続いて上記炭素質粉末の製造方法を具体的に示す。

ベンゼン、トルエン、ピリジン又はタール中油、タール軽油、更にはこれらの溶剤の混合物を用いることが出来る。 骨材コークスに対する Q S 成分中のベンゼン不溶分 (B K 放分) とベンゼン可溶分(B S 成分) の比率は使用する溶剤の種類、溶剤の使用量及び抽出回数によって制御される。

ピッチに対する溶解力がキノリンに近い溶剤 程骨材コークスに対するQS成分の残存量は低 下するし、又溶剤の使用量を増加するに従って QS成分の残存量は増加する。 更に溶剤使用 量の増加は骨材コークスとともに残存するQS 成分中のBS成分の量を減少する。 又抽出回 数を増加するに従ってQS成分中のBS成分量 の減少が起る。

したがってあまり多量の溶剤を使用して徹底的な抽出操作を行うことは残存するQS成分中のBS成分量が極端に減少するため避けなければならない。 通常溶剤使用量は分散媒であるタール・ピッチ類100重量部に対し200重

量部~1,000重量部、抽出回数は1~3回程度とされる。

又、該抽出操作を実施するに際し、事前に 500℃以下で熱処理することは有効である。

即ち、熱処理することにより、骨材コークス 粒子とタールあるいはタールピッチがより現和 するとともにタールあるいはタールピッチ中の β成分の増加が認められ、骨材コークス をもに残存するQS成分(特にβ成分)のピッチ 量の制御(分散媒である原料タール及びピッチ への骨材コークス粒子の添加量が増加出来る) が容易となる。

熱処理温度が500℃を越すと、タール及びタールピッチのコークス化が進行してQS成分量が著しく減少する。 また400~500℃の熱処理においてはタール・ピッチ類中からキノリン不溶成分(QI成分)が生成してるが、この場合QI成分は骨材コークスと同等に取扱われなければならない。

更には、骨材コークス100重量部に対する

<実施例>

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

原料タール 1 0 0 重量部に石油系仮焼コークス3 重量部を 1 0 μ以下に粉砕後混合した。混合装置は 2 0 ℓ オートクレーブを使用し混合温度・時間は 2 0 0 ℃ x 2 h r とした。 混合したタールは混合タール 1 0 0 重量部に対し抽出溶剤であるタール中油(沸点範囲 1 7 0 ~ 2 5 0 ℃) 3 0 0 重量部と撹拌混合して抽出・沪過操作を行った。

該抽出操作を2度繰り返した後、得られた沪 過ケークはアセトンで軽く洗浄後真空乾燥 (150℃×24hr)を行い炭素質粉末を得 た。

炭素質粉末の工業分析値の結果によればQI
 (仮焼コークス)84.6 w t % B I
 95.6 w t %であった。 即 5 Q I (骨材コークス)100重量部に対しQS:18.2

重量部であり Q S 成分中の B S と B I の比率は B I : 1 O O 重量部に対し 4 O 重量部であった。

該炭素質粉末を成形圧力 6 0 0 K g / c m ² で、 7 5 ø x 2 5 h m / m 程度に成形後 1 0 0 0 ℃で焼成し続いて 2 5 0 0 ℃黒鉛化処理を行った。 得られたプロックの特性値を表ー1 に示した。

(実施例2)

によるQI生成(球晶)が観察された。 得られた熱処理ピッチ100重量部に対し抽出溶剤であるタール中油(沸点範囲170~250℃)600重量部を添加撹拌混合して抽出沪過操作を行った。 該抽出操作を1度実施した後得られた沪過ケークをアセトンで軽く洗浄後真空乾燥(150℃×24hr)を行い炭素質粉末を得た。

炭素質粉末の工業分析値の結果によればQI (仮焼コークス+球晶) 80.5 w t % B I: 95.6 w t % であった。 即 5 Q I (骨 材 コークス) 100重量部に対しQS:24.2 重量部であり、QS成分中のBSとBIの比率 はBI:100重量部に対し29.1重量部で あった。

該炭素質粉末を N 2 雰囲気下で 3 5 0 ℃で 3 時間 熱 処理 を 行い、 その 後成 形 圧 力 6 0 0 K g / c m ² で 1 2 0 φ x 3 0 h . m / m サ イ ズに成形し、 1 0 0 0 ℃焼成、続いて 2 5 0 0 ℃ 黒鉛 化 処理を 行った。 得 られた ブロックの

乾燥(150℃×24hr)を行い炭素質粉末を得た。

炭素質粉末の工業分析値の結果によればQI (仮焼コークス+球晶)83.4wt%、BI 96.3wt%であった。 即ちQI(骨材 コークス)100重量部に対しQS:19.9 重量部でありQS成分中のBSとBIの比率は BI:100重量部に対し28.7重量部で

該炭素質粉末を成形圧力 6 0 0 K g / c m ² で 7 5 φ x 2 5 h m / m 程度のサイズに成形後 1 0 0 0 ℃で焼成し続いて 2 5 0 0 ℃黒鉛化処理を行った。 得られたブロックの特性値を表一1に示した。

(実施例3)

原料タール100重量部に石炭系仮焼コークス10重量部を10μ以下に粉砕後混合した。 混合条件・装置は実施例1に同様であった。 混合したタールは400℃で4時間常圧下で 熱処理を行った。 この時タール中から熱処理

特性値を表一1に示した。

なお再然処理をしない炭素質粉末からの黒鉛ブロックの製造は一部に焼成時に膨れ現象が生じ歩留が 6 0 %であった。

表一1 黒鉛ブロックの物理特性値

	カサ密度 (g/cm³)	ショアー 硬度(Hs)	電気比抵抗 (μΩ・cm)	曲げ強度 (Kg/cm²)
実施例1	1.89	7 2	1 2 5 0	890
実施例 2	1.88	8 2	1430	880
実施例3	1.90	80	1390	920

<発明の効果>

本発明の炭素質粉末は特定のキノリン可溶成分組成を有するので、もはやバインダー成分を添加することなく、そのまま通常の方法に高密度の成形、焼成、黒鉛化することにより高強度1・80~1・90g/cm³、ショアーの度60~80、電気比抵抗1・300~800年の上のである。

本発明の製造方法によれば、上記特性を有する炭素質粉末が好適に製造できる。

また、抽出操作実施前に 5 0 0 ℃以下で熱処理する製造方法によれば、骨材コークス粒子とともに残存する Q S 成分(特に B 成分)の残存量の制御が容易となる。

本発明第1の態様の炭素質粉末をさらにカ焼すると、骨材コークス100重量部に対するキノリン可溶成分(QS成分)の量が20重量部を超えた場合でも工業的に安定して高密度・高

強度炭素材料を製造できる。

特許出願人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社 代 理 人 弁理士 渡 辺 望 稔 同 弁理士 石 井 陽 一

